

공개특허 제2000-68748호(2000.11.25.) 1부.

특2000-0068748

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B29C 45/16

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특2000-0068748
2000년11월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003129	(87) 국제공개번호	WO 1999/07535
(22) 출원일자	1999년04월10일	(87) 국제공개일자	1999년02월18일
변역문제출일자	1999년04월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/03531		
(86) 국제출원출원일자	1998년08월07일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 캐나다 중국 대한민국 싱가포르 미국		
(30) 우선권 주장	1997/231821 1997년08월12일 일본(JP)		
(71) 출원인	니혼사신인사츠가부시키키가이샤 일본국교토부교토시나카교구미부하나이정3번지		
(72) 발명자	나카무라, 유조		
(74) 대리인	일본국교토부교토시나카교구미부하나이정3나사프린팅가부시키키가이샤내 이세진, 김윤배		

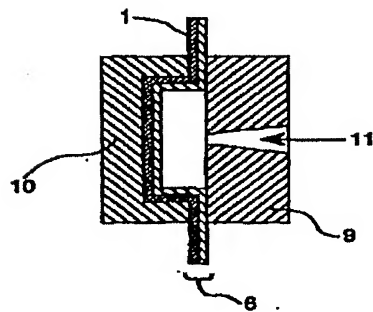
심사청구 : 없음

(54) 전사재, 표면보호시트 및 성형품의 제조방법

요약

본 발명에 의하여, 내마모성 및 내약품성이 우수하고, 보호인쇄층을 갖는 전사재 및 표면보호시트가 제공되며, 이것은 전사재 또는 표면보호시트를 성형중에 접합시키는 동안, 성형품의 곡면부에 위치한 부분에서 균열을 발생시키지 않으며, 화학적으로 조사하기 전에 인라인 인쇄 공정에서 유동성 또는 접착성이 없게 만들 수 있다. 본 발명의 전사재 또는 표면보호시트는 기본시트, 기본시트의 한쪽 면에 형성되고, 화학적으로 경화시킬 수 있는 수지 조성물로 만들어지고, 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq을 갖는 중부가 반응 생성물을 함유하는 보호인쇄층 및 보호인쇄층 또는 기질 시트의 다른 표면에 형성된 다른 인쇄층으로 이루어진다.

대표도



색인어

전사재, 표면보호시트 및 성형품의 제조방법

영세서

기술분야

본 발명은 성형품의 곡면부에서 균열이 생기지 않고, 내마모성 및 내약품성이 우수한 성형품을 제공할 수 있는 전사재 및 표면보호시트, 및 동일한 것을 사용하여 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 인라인 인쇄공정에서 활성 에너지선 조사 전 보호인쇄층에 유동성과 점착성을 넘지않도록 할 수 있다.

배경기술

내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법으로서, 종래에는 기본시트의 방출 표면 상에 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 이루어진 보호인쇄층을 제공하고, 보호 인쇄층 위에 사진인쇄층, 접착인쇄층 등의 부가층을 제공하여 얻어지는 전사재가 성형품의 표면 위에 접착되고, 기본층이 방출되는 방법; 또는 기본시트의 해방이 없는 한쪽 면에 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 이루어진 보호인쇄층을 제공하고, 기본시트의 다른 면에 사진인쇄층, 접착인쇄층 등의 부가층을 제공하여 얻어지는 표면보호시트를 성형품의 표면에 접착하는 방법 등이 있다.

그러나, 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법에서, 전사재 등의 시트재의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물과 표면보호시트가 사용 전에 활성 에너지선으로 조사되는 것에 의해 가교되고 경화(예비경화)되는 경우, 시트재를 성형품에 부착시킬 때 성형품의 곡면부에 위치한 보호인쇄층에서 균열이 쉽게 일어난다.

한편, 활성 에너지선으로 조사하는 것을 시트재의 제조에서 행하지 않지만, 성형품에 시트재를 부착한 후 (경화 후)에 행하는 경우, 보호인쇄층에서의 균열 발생이 방지될 수 있지만, 다음과 같은 문제가 활성 에너지선으로 조사하기 전에 보호인쇄층에서 발생한다.

일반적으로, 시트 상에서 여러가지 인쇄층을 연속적으로 형성하기 위해서, 도 9에 나타난 바와 같은 종래의 다중색상 윤전 그라비아 인쇄기(multi-colour rotogravure printing machine) 등을 사용한다. 상기 인쇄기에서의 주요 공정은 다음과 같다: 인쇄되는 시트 권취부(15)로부터 계속해서 공급되고, 이어서 처음에 다중색상 윤전 그라비아 인쇄부(16)의 제일 인쇄 유니트에서, 시트는 그의 표면에서 잉크가 잉크롤(18)으로부터 공급되는 로터리 플레이트 실린더(18)와 플레이트 실린더(18)에 압력을 인가하는 임프레스션 실린더(20) 사이로 통과하고, 잉크는 상기 시트 위에 전사되어 인쇄층을 형성한다. 상기 시트는 계속해서 인쇄층을 건조하기 위하여 스팀 드럼, 온풍, 냉풍 등으로 이루어진 건조부(22)를 통과한다. 이어서, 상기 시트는 다음 인쇄 유니트로 운반되고, 다른 인쇄층이 상기 인쇄 유니트와 동일한 방법으로 시트 위에 형성된다. 인쇄층이 형성되어 있는 표면을 임의로 변경하면서 상기 과정을 수차례 반복하고, 상기 시트는 인쇄층이 모두 형성된 후 권취부(17)에서 감는다. 상기 인쇄기에서, 시트의 장력은 가이드 롤(21)의 위치에서 적절하게 조절될 수 있다.

사진인쇄층, 접착인쇄층 등의 인쇄층은 상기 인쇄층이 인쇄 유니트의 건조부(22)를 통과할 때 일반적으로 유동성과 점착성을 잃는다. 그러나, 종래의 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 이루어진 보호인쇄층은 이런 정도의 건조 후, 유동성과 점착성을 유지한다. 그 이유는 상기 건조부(22)가 2m 만큼의 짧은 길이로 있고, 이것의 건조 온도가 낮기 때문이다. 또 다른 이유는 건조부(22)를 통과하는 시트의 통과 속도가 인쇄층의 인쇄 속도, 예를 들면 40m/min의 인쇄 속도에 기초하여 고정되고, 보호인쇄층이 건조부(22)에서 가해지는 동안의 시간이 약 3초 정도로 짧기 때문이다.

그 결과, 전사재를 제조하는 경우에서, 기본시트 위에 일단 전사된 보호인쇄층을 형성하기 위한 잉크는 인쇄기의 가이드 롤(21)로 이동될 수 있거나, 또는 사진인쇄층, 또는 접착인쇄층 등을 형성하기 위한 잉크는 플레이트 실린더(18)에 의하여 보호인쇄층 위에 성공적으로 전사될 수 없고, 기본시트 위에 일단 전사된 보호인쇄층을 형성하기 위한 잉크는 반대로 사진인쇄층, 접착인쇄층 등을 형성하는 플레이트 실린더(18)에 역으로 전사될 수 있다. 즉, 백 트랩(back trap)이라 일컫는 것이 일어날 수 있다.

표면보호시트를 제조하는 경우에는, 마찬가지로, 기본시트 위에 일단 전사된 보호인쇄층을 형성하는 잉크는 인쇄기의 가이드 롤(21)로 이동될 수 있다. 보호인쇄층은 어떠한 방출성을 갖지 않는 기본시트의 일면에 제공되므로, 접착인쇄층 등은 상기 경우에서 대향 면에 제공되고, 기본시트 위에 일단 전사된 보호인쇄층을 형성하기 위한 잉크는, 모든 인쇄층이 모두 형성된 후에 표면보호시트가 권취부(17)에서 감길 때 사진인쇄층, 접착인쇄층 등의 표면으로 이동될 수 있다.

따라서, 성형품의 곡면부에 위치한 보호인쇄층의 균열 발생을 방지하고, 활성 에너지선으로 조사하기 전에 보호인쇄층 위에서 유동성과 점착성의 잔존을 방지하기 위하여, 전사재 또는 표면보호시트가 성형품에 접착되는 경우, 시트재의 제조공정에서 보호인쇄층의 형성 후에, 보호인쇄층에 대해서 특별한 건조가 요구된다. 예를 들면, 도 10에서 나타난 바와 같이 보호인쇄층에서 사용하기 위한 인쇄 시스템을 고안하고, 제작하여야 한다. 인쇄된 시트는 권취부(15)로부터 계속해서 공급되며, 이어서 처음에 잉크는 상기 시트 상에 전사되어 보호인쇄층의 윤전 그라비아 인쇄부(23)에서 보호인쇄층을 형성하고, 그 후에 보호인쇄층(24)은, 길이 10 내지 30m를 갖고, 상기 보호인쇄층이 유동성과 점착성을 잃을 때까지 거의 200℃까지 온도를 상승시킬 수 있는 건조부를 통과시켜 건조한 다음, 상기 시트를 권취부(17)에서 한번 감아 주었다. 이 경우에, 인쇄 속도는 보호인쇄층의 건조 특성에 의존해서 폭넓게 조절될 수 있는데, 그 이유는 인쇄 시스템이 다른 인쇄층의 건조 특성과 무관하기 때문이다. 이어서, 얻어진 감겨져 있는 시트를 도 9에 나타난 바와 같은 종래의 다중색상 윤전 그라비아 인쇄기의 권취부(15) 위에 다시 놓고 부가인쇄층을 형성한다.

그러나, 전사재와 표면보호시트는 상기한 바와 같은 보호인쇄층의 특별한 건조 단계를 사용하여 제조되므로, 상기 시트는 보호인쇄층(2)의 형성 후에, 그리고 다른 인쇄층의 형성 전에 라인으로부터 일단 분리되어야만 한다. 그러므로 이러한 과정은 귀찮은 것이 된다. 또한, 보호인쇄층을 형성하기 위한 인쇄 장치는 전사재와 표면보호시트를 제조하는 경우에 분리해서 고안되고 제작되어야만 한다. 그러므로, 이러한 장치를 위한 비용이 필요하다. 게다가, 복수개의 장치가 필요하므로, 단지 종래의 다중색상 윤전 그라비아 인쇄기가 사용되는 경우와 비교하여 운행 비용이 높다.

그러므로, 본 발명의 목적은 상기 문제점을 제거할 수 있는 내마모성과 내약품성이 우수한 전사재와 표면 보호 시트, 즉, 성형품의 곡면부에 위치한 보호인쇄층에서 균열을 발생시키지 않고, 인라인 인쇄공정에서 활성 에너지선으로 조사 전에 보호인쇄층에서 유동성과 점착성이 남지 않도록 할 수 있는 전사재와 표면 보호시트를 제공하고, 동일한 것을 사용하여 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 집중적으로 연구하여왔고, 상기 문제는 다음과 같은 구성에 의하여 해결될 수 있음을 발견했다.

방출 특성을 갖는 기본시트, 기본시트의 방출면 위에 형성된 보호인쇄층, 및 보호인쇄층 위의 적어도 하나의 부가인쇄층으로 구성된 내마모성과 내약품성이 우수한 전사재, 여기서, 보호인쇄층은 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는 반응 생성물로 이루어지는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 되며, 상기 반응 생성물은 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실기 20 내지 500 및 중량 평균 분자량 5,000 내지 50,000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트에 중부가(poly-adding) 하는 것에 의해 얻어진다:

전사재에서, 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체와 α , β -불포화 모노카르복실산 사이의 중부가 반응의 반응 생성물일 수 있고;

전사재에서, 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트의 단일중합체, 또는 글리시딜(메트)아크릴레이트와, 카르복실기를 갖지 않는 α , β -불포화 단량체와의 공중합체일 수 있고;

전사재에서, 기본시트는 그 표면 위에 부분 매트층을 가질 수 있고, 상기 부분 매트층은 유효 성분으로서 에폭시드 수지, 멜라민 수지, 공중합체 또는 이들의 혼합물과 산성 촉매로 이루어진다.

내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법은,

성형품의 표면 위에 상기 전사재의 보호인쇄층을 접착하고;

기본시트를 방출시키고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진다.

내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법은,

전사재의 보호인쇄층을 안쪽으로 향하게 하면서 상기 전사재를 성형틀에 배치시키고;

수지를 충전용 등공으로 주입하고, 성형하고, 동시에 전사재의 보호인쇄층을 성형 수지 표면에 부착하고,

기본시트를 방출하고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진다.

내마모성과 내약품성이 우수한 표면보호시트는 방출 특성을 갖지 않는 기본시트, 기본시트의 표면 위에 형성된 보호인쇄층 및 상기 기본시트의 대향면에 적어도 하나의 부가인쇄층으로 이루어지고, 여기서 보호인쇄층은 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는 반응 생성물로 이루어지는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 되며, 상기 반응 생성물은 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실기 20 내지 500 및 중량 평균 분자량 5,000 내지 50,000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트에 중부가하여 얻어진다.

표면보호시트에서, 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체와 α , β -불포화 모노카르복실산과의 반응 생성물이다.

표면보호시트에서, 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트의 단일중합체, 또는 글리시딜(메트)아크릴레이트와 카르복실기를 갖지 않는 α , β -불포화 단량체와의 공중합체이다.

내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법은,

상기한 표면보호시트를 성형품의 표면 위에 배치시키고,

표면보호시트를 가열 및 연화시키고,

표면보호시트를 성형품의 표면 위에 접착하기 위하여 아래방향으로부터 보호시트를 진공 흡입시키고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진다.

내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법은,

표면보호시트의 보호인쇄층을 바깥쪽으로 향하게 하면서 상기 표면보호시트를 성형틀에 배치시키고,

수지를 충전용 등공으로 주입하고, 성형하고, 동시에 표면보호시트를 성형된 수지 표면 접착하고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전사재의 하나의 예를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 전사재의 다른 예를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 전사재를 사용하는 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법의 하나의 예

를 나타내는 개략도이다.

도 4는 본 발명에 따른 전사재를 사용하는 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법의 다른 예를 나타내는 개략도이다.

도 5는 본 발명에 따른 표면보호시트의 하나의 예를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 6는 본 발명에 따른 표면보호시트의 다른 예를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 7은 본 발명에 따른 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법의 하나의 예를 나타내는 개략도이다.

도 8은 본 발명에 따른 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법의 다른 예를 나타내는 개략도이다.

도 9는 일반적인 다중색상 윤전 그라비아 인쇄 장치를 나타내는 개략도이다.

도 10은 종래의 활성 에너지 경화성 수지 조성물로 이루어진 보호인쇄층을 유동성과 점착성이 잔존하지 않도록 형성한 인쇄 장치의 개략도이다.

실시예

도면에서, (1)은 기본시트이고; (2)는 보호인쇄층이고; (3)은 사진인쇄층이고; (4)는 점착인쇄층이고; (5)는 전사층이고; (6)은 전사재이고; (7)은 성형품이고; (8)은 내열성 고무와 같은 엘라스토머이고; (9)는 이중 성형품이고; (10)은 고정 성형품이고; (11)은 용융 수지이고; (12)는 표면보호시트이고; (13)은 가열기이고; (14)는 진공 흡입기이고; (15)는 권취부이고; (16)은 다중색상 윤전 그라비아 인쇄부이고; (17)은 권취부이고; (18)은 플레이트 실린더이고; (19)는 잉크 팬이고; (10)은 임프레이션 실린더이고; (21)은 가이드 롤이고; (22)는 건조부이고; (23)은 윤전 그라비아 인쇄부이고; (24)는 보호인쇄층의 건조부이다.

첫째로, 본 발명의 전사재(6)를 설명한다.

도 1에 나타난 전사재(6)는 방출 특성을 갖는 기본시트(1), 기본시트의 방출면 상에 형성된 보호인쇄층(2), 및 보호인쇄층(2) 상에 사진인쇄층(3)과 점착인쇄층(4) 등의 부가인쇄층으로 이루어진다. 상기 보호인쇄층은 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는 반응 생성물로 이루어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 이루어진다. 이 반응 생성물은 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실기 20 내지 500, 및 중량 평균 분자량 5000 내지 50000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트에 중부가하여 얻어진다. 이 반응 생성물은 보호인쇄층을 인쇄하기 전에 반응시킨다.

방출 특성을 갖는 기본시트(1)로서, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아크릴계 수지, 염화 폴리비닐계 수지 등의 시트와 같은 전사재 기본시트, 알루미늄박, 구리박 등의 금속박, 글라신지, 코트지, 셀로판 등의 셀룰로오스계 시트, 상기 시트의 복합물 등으로서 일반적으로 사용되는 모든 재료를 사용할 수 있다.

보호인쇄층(2), 사진인쇄층(3), 부가인쇄층(4)으로 이루어진 전사층(5)의 기본시트(1)로부터의 방출 특성이 우수한 경우, 전사층(5)은 기본시트(1) 상에 직접 도포될 수 있다. 기본시트(1)로부터 전사층(5)의 방출 특성을 향상시키기 위하여, 방출층은 기본시트(1) 전체면 위에 형성될 수 있고, 생성되는 시트재는 방출 특성을 갖는 기본층으로서 이용될 수 있다. 기본시트(1)가 전사된 후, 또는 성형되고 동시에 전사된 후 방출될 경우, 방출층은 기본시트(1)와 함께 전사층(5)로부터 방출된다.

방출층의 원료로서, 에폭시 수지계 이형제, 에폭시멜라민 수지계 이형제, 아미노알키드 수지계 이형제, 멜라민 수지계 이형제, 실리온 수지계 이형제, 불소 수지계 이형제, 셀룰로스 유도체계 이형제, 우레아 수지계 이형제, 폴리올레핀계 이형제, 파라핀계 이형제 및 이들로 구성된 복합체 이형제 등이 사용될 수 있다. 방출층을 형성하기 위한 방법으로서, 광범위한 여러 가지 인쇄법 또는 코팅법이 이용될 수 있다.

기본시트(1)의 표면은 매트 표면으로서 완성될 수 있다. 예를 들면, 기본시트(1)의 표면은 엠보싱 처리되거나, 또는 기본시트(1) 위의 방출층은 탄산 칼슘, 실리카, 산화 아연, 탄산 마그네슘, 폴리에틸렌 왁스, 유리 비드 등의 미세 분말을 함유 할 수 있다. 전사재(6)가 성형품 위에 접착 된 후 생성되는 기본시트가 사용되어 방출되는 경우, 기본시트의 방출면에 형성된 작은 거칠기가 전사층(5)의 표면 위에 복사되어 매트 표면을 갖는 성형품을 얻게된다.

상기 기본시트는 매트 표면을 형성하는 층을 갖는다. 이 층은 기본시트의 표면 위에 부분적으로 배치 할 수 있다(이 층은 이하 "부분 매트층"으로 칭한다). 기본시트(1)와 함께 전사층(5)으로부터 부분 매트층을 방출시킴으로써, 부분적으로 매트 표면을 갖는 성형품을 얻을 수 있다. 부분 매트층을 형성하기 위하여, 상기 미세 분말과 임의로 혼합하여 방출층을 형성하기 위한 상기 재료를 이용할 수 있다. 부분 매트층은 광범위한 인쇄법을 사용하여 형성될 수 있다.

부분 매트층은 주성분으로서 에폭시 수지, 멜라민 수지, 이들의 공중합체 또는 혼합물과 파라톨루엔술폰산 등의 산성 촉매로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 재료는 쉽게 건조되고, 부분적인 매트층은 보호인쇄층 및 부가인쇄층과 함께 인라인 인쇄공정으로 형성될 수 있다.

보호인쇄층(2)은 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 이루어진다. 이것은 활성 에너지선의 조사 후에 약품 또는 마모로부터 성형품(7)과 사진인쇄층(3)을 보호하기 위한 층이다. 본 발명에서 보호인쇄층(2)을 제조하기 위해 이용되는 중합체는 요구되는 이화학적 특성을 성취하기 위하여 특정 화합물을 갖는다. 즉, 보호인쇄층(2)에 사용되는 활성 에너지선으로 조사 시 경화 특성을 고려하여 중합체는 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 바람직하게는 150 내지 300g/eq를 갖는다. (메트)아크릴 당량이 300g/eq 이상인 경우, 활성 에너지선으로 조사 후의 내마모성은 부족하고, (메트)아크릴 당량이 100g/eq 미만인 것은 중합체가 얻어지기 어렵다. 이 중합체의 히드록실기는 함께 사용되는 다관능 이소시아네이트와의 반응을 고려

하여 20 내지 500, 바람직하게는 100 내지 300이다. 히드록실기가 20미만인 경우, 다관능 이소시아네이트와의 반응성은 부족해지고, 활성 에너지선의 조사전에 전사재(6)의 보호인쇄층(2)의 열 가교도는 낮다. 그러므로, 점착성이 전존하고, 내용매성은 빈약하다. 또한, 히드록실기 500 이상을 갖는 중합체가 얻어지기 어렵다.

중합체의 중량 평균 분자량은 5,000 내지 50,000, 바람직하게는 8,000 내지 40,000이다. 중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 미만인 경우, 활성 에너지선으로 조사하기 전에 점착성이 전사재(6)의 보호인쇄층(2) 위에 전존하거나, 또는 내용매성이 빈약하다. 또한, 중합체의 중량 평균 분자량이 50,000이상인 경우, 수지의 점도는 너무 높아지게 되고, 잉크의 도포 작업성은 빈약해진다.

중합체의 제조방법은 특별하게 제한되지 않고, 종래의 공지 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, [1](메트)아크릴로일기를 히드록실기를 갖는 중합체의 측쇄 일부분으로 도입시키는 방법, [2]히이드록실기를 갖는 α, β -불포화 단량체를 카르복실기를 갖는 공중합체와 축합반응시키는 방법, [3]에폭시기를 갖는 α, β -불포화 단량체를 카르복실기를 갖는 공중합체와 첨부가 반응시키는 방법, 및 [4] α, β -불포화 카르복실산을 에폭시기를 갖는 중합체와 반응하는 방법이 있다.

본 발명에서 사용되는 중합체의 제조방법은 예로서 방법[4]를 사용하여 구체적으로 설명될 것이다. 예를 들면, 본 발명에서 사용되는 중합체는 글리시딜기를 갖는 중합체를 아크릴산 등의 α, β -불포화 카르복실산과 반응시키는 방법에 의해 얻어질 수 있다.

글리시딜기를 갖는 바람직한 중합체는, 예를 들면 글리시딜(메트)아크릴레이트의 단일중합체 및, 글리시딜(메트)아크릴레이트와, 카르복실기를 갖지 않는 α, β -불포화 단량체의 공중합체이다.

카르복실기를 갖지 않는 α, β -불포화 모노머로서, 여러 가지 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴 등이 예시될 수 있다. 카르복실기를 갖는 α, β -불포화 단량체가 사용되는 경우, 글리시딜(메트)아크릴레이트와의 공중합 반응에서 가교가 형성되고, 점성도가 높아지며, 겔화가 일어나고, 그러므로 이것은 바람직하지 않다.

중합체가 방법 [1] 내지 [4]에 따라 제조되는 경우, 중합체에 대한 상기한 수치 제한 범위를 만족시키기 위하여 사용되는 단량체의 종류, 중합체의 종류, 이들의 사용량 등의 조건을 적절하게 설정하는 것이 필요하다. 이러한 절차는 당업자에게 알려져 있다.

본 발명의 활성 에너지선 경화성 수치 조성물을 제조하기 위해 사용되는 다관능 이소시아네이트는, 제한되지 않으며, 공지된 여러가지 이소시아네이트가 사용될 수 있다. 예를 들면, 이소포론 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 수소 첨가 크실렌 디이소시아네이트, 클루렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,6-헥산 디이소시아네이트, 삼가 이소시아네이트의 상량체, 다가 알콜과 삼가한 디이소시아네이트의 반응에 의해 얻어진 프리 중합체 등이 사용될 수 있다.

다관능 이소시아네이트와 중합체가 본 발명에서 중부가되는 이유는, 활성 에너지선의 조사 전에 인쇄층(2)의 점착성을 낮게 유지하고, 전사재(6)의 경우에 보호인쇄층(2) 위에서 적층시킨 사진인쇄층(3)과 점착인쇄층의 잉크에 함유되어 있는 용매에 대한 내성을 제공하기 위한 것이다. 즉, 중합체에 함유된 하이드록실기가 다관능 이소시아네이트의 이소시아네이트와 반응하여 약하게 가교된 화합물을 형성하며, 이것은 상기한 특성을 갖는다.

다관능 이소시아네이트에 대한 중합체의 반응비율 결정해서, 중부가 반응에 의해 얻어진 반응 생성물의 우레탄 결합량이 6,000 내지 50,000g/eq, 바람직하게는 8,000 내지 30,000g/eq가 되도록 한다. 우레탄 결합량이 6000g/eq 미만인 경우, 중부가 반응 동안 가교가 많이 진행되어, 반응 생성물이 겔이 되고, 생성되는 니스는 불균일해진다. 반면, 우레탄 결합량이 50,000g/eq 이상인 경우, 가교는 부족해지고, 점착성이 전존하며, 내용매성은 빈약해진다. 따라서, 종래의 다중색상 윤판 그라비어 인쇄 장치를 사용하여 인라인 인쇄 방법에 따라서 전사재(6)를 얻기가 어려워진다.

본 발명은, 보호인쇄층(2)이 보호인쇄층의 인쇄 전에 반응시키는 중합체와 다관능 이소시아네이트 간의 중부가 반응의 반응 생성물로 이루어진 활성 에너지선 경화성 수치 조성물인 수치 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다. 활성 에너지선 경화성 수치 조성물로 이루어진 보호인쇄층(2)은 특별한 건조 단계를 수행하지 않고 점착성이 없어진다. 그러므로 부가층은 보호인쇄층(2) 위에 인쇄될 수 있거나, 또는 보호인쇄층(2)을 갖는 전사재를 감을 수 있다. 보호인쇄층은 별개의 장치를 사용해서 인쇄되거나 또는 건조되어서는 않으며, 이 보호 인쇄층은 종래의 다중색상 윤판 그라비어 인쇄 장치 등의 인라인 인쇄 방법에 의해서 다른 인쇄층의 것과 동일한 방법에 따라서 인쇄, 건조되어서 내마모성과 내약품성이 우수한 전사재, 또는 표면보호시트를 제조한다.

본 발명의 보호인쇄층(2)을 위해 사용되는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물은 에틸렌 불포화 기로 이루어진다. 활성 에너지선 경화성 수치 조성물은 전사 후에 활성 에너지선에 노출시킬 때에, 에틸렌적으로 불포화 기가 중합되고, 활성 에너지선 경화성 수치 조성물이 가교된다.

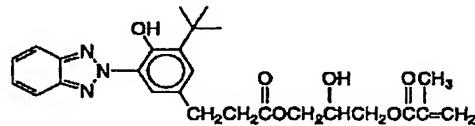
보호인쇄층(2)에 사용되는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물은 중합체와 다관능 이소시아네이트의 중부가에 의해 얻어지는 반응 생성물 외에도, 임의로 반응성 화석 단량체, 용매 및 착색제 등의 조성물을 함유할 수 있다. 전자빔이 활성 에너지선 조사에서 사용되는 경우, 충분한 가교와 경화가 광중합 개시제의 사용없이 얻어질 수 있다. 한편, 자외선이 사용되는 경우, 공지의 여러 가지 광중합 개시제를 첨가할 필요가 있다.

보호인쇄층(2)을 위해 사용되는 활성 에너지선 경화성 수치 조성물은 임의로 윤활제를 함유할 수 있다. 그 이유는 윤활제의 첨가는 보호인쇄층(2)의 표면을 거칠게 만드므로, 보호인쇄층을 갖는 시트재(전사재 또는 표면보호시트)는 시트로서 감겨지는 것이 쉬어지게 되고, 시트는 돌을 새김하는 것이 어렵게 된다. 윤활제는 또한 문지름 또는 굴림에 대한 내성을 증가시킬 수 있다.

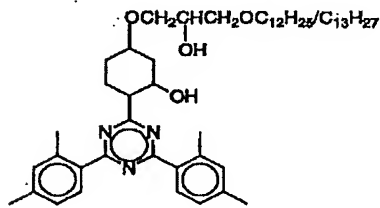
윤활제로서, 예를 들면, 폴리에틸렌 왁스, 파라핀 왁스, 합성 왁스 및 몬탄 왁스 등의 왁스와 실리코네 수치 및 불소계 수치 등의 합성 수지가 사용될 수 있다. 이 윤활제는 0.5 내지 15중량%, 바람직하게는 1 내

지 6중량%의 양으로 함유되어 있다. 윤활제의 양이 0.5중량% 미만인 경우, 블로킹 방지 효과와 문지름 및 긁힘에 대한 내성이 약해진다. 15중량% 이상인 경우, 보호인쇄층(2)의 투명성이 매우 약해진다.

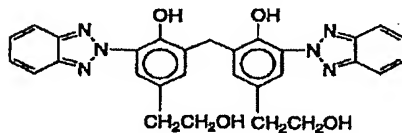
또한, 보호인쇄층(2)에 사용되는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물은 내광성을 향상시키기 위하여 자외선 흡수제를 함유한다. 여러 가지 자외선 흡수제가 사용될 수 있지만, 특히 다음 식으로 나타낸 히드록시페닐 벤조트리아졸:



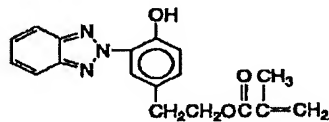
다음 식으로 표현되는 히드록시페닐-S-트리아진:



다음 식으로 나타낸 화합물(MBEP):



및 다음 식으로 나타낸 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸:



이 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 화합물이 자외선 흡수제로서 사용되는 경우, 보호인쇄층(2)의 자외선-흡수성(내광성)이 다른 자외선 흡수제가 함유되는 경우 보다 좋다. 상기 식으로 나타낸 자외선 흡수제는 또한 활성 에너지선 경화성 수지 조성물과 좋은 상용성을 갖고, 보호인쇄층(2)의 내마모성과 투명성을 유지하면서 많은 양으로 함유될 수 있다.

사전인쇄층(3)은 성형품(7)의 표면을 장식하기 위한 층이다. 사전인쇄층(3)의 재료로서, 결합제로서 폴리비닐계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리비닐 아세탈계 수지, 폴리에스테르 우레탄계 수지, 셀룰로스 에스테르계 수지 및 알기드 수지를 함유하는 착색 잉크, 착색제로서 적합한 색깔을 갖는 안료 또는 염료가 사용될 수 있다.

접착인쇄층(4)는 상기 각 층을 성형품 표면에 접착시키기 층이다. 접착인쇄층(4)으로서, 성형품(7) 재료로 적합한 감열 또는 감압 수지가 적합하게 사용될 수 있다. 예를 들면, 성형품(7)의 재료가 폴리아크릴계 수지인 경우, 폴리아크릴계 수지 등의 수지가 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 성형품(7)의 재료가 폴리페닐렌 옥사이드-폴리스티렌계 수지일 경우, 폴리카보네이트계 수지, 스티렌계 공중합체 수지 또는 폴리스티렌계 혼합 수지, 상기 열거한 수지와 친화성을 갖는 수지, 예를 들면 폴리아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지와 폴리아미드계 수지가 이용될 수 있다. 또한, 성형품(7)의 재료가 폴리프로필렌 수지인 경우, 염소화 폴리올레핀 수지, 염소화 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 수지, 사이클 고무(cycled rubber)와 큐마론-

인덴 수지(cumaron-indene resin)가 사용될 수 있다.

전사층(5)의 제작은 상기 구현에 제한되지 않는다. 예를 들면, 단지 성형품(7)의 표면 보호와, 배경 무늬 또는 투명성을 목적으로 하는 전사재(6)를 사용하려고 하는 경우, 보호인쇄층(2)과 그 후 접착인쇄층(4)은 상기한 바와 같이 기본시트(1) 위에 형성하고, 사진인쇄층(3)은 도 2에 나타난 바와 같이 전사층(5)으로부터 생략될 수 있다.

앵커층(anchor layer)은 전사층(5)을 구성하는 각각의 층 사이에 제공될 수 있다. 앵커층은 전사층(5)을 구성하는 각 층 사이의 접착성을 향상시키거나, 약품으로부터 성형품(7) 또는 사진인쇄층(3)을 보호하기 위한 수지 층이다. 예를 들면, 2액형(two-pack) 경화성 우레탄 수지, 멜라민계 수지 또는 에폭시계 열경화성 수지와 열화 비닐 공중합체 수지 등의 열가소성 수지 등이 사용될 수 있다.

상기한 층-구성을 갖는 전사재(6)를 사용하여 내마모성과 내약품성이 우수한 본 발명의 성형품의 제조방법은 다음에 설명한다.

처음에, 도 3에 나타난 바와 같이, 전사재(6)는 전사재의 접착인쇄층(4)이 성형품을 할하도록 (아래)하여 성형품 위에 둔다. 내열성 고무와 같은 엘라스토머(8), 예를 들면 실리콘 고무 등이 설치된 물 전사기 등의 전사기와, 입-다운 전사기를 사용하여, 온도 80 내지 260℃와 압력 50 내지 200kg/㎡의 조건에서 열 및/또는 압력이 내열성 고무와 같은 엘라스토머를 통해 기본시트(1)의 측면으로부터 전사재에 인가된다. 절차에 따라서, 접착인쇄층(4)을 성형품(7)의 표면에 접착한다. 이어서, 기본시트(1)를 냉각 후 떼어내고, 벗겨짐(peeling)이 기본시트(1)와 보호인쇄층(2) 사이의 경계면에서 일어난다. 방출층이 기본시트(1) 위에 제공된 경우에서, 기질시트(1)가 떼어낼 때, 벗겨짐이 방출층과 보호인쇄층(2) 사이의 경계면에서 일어난다. 끝으로, 활성 에너지선을 조사해서 성형품(7)에 전사된 보호인쇄층(2)을 가교, 경화시킨다. 활성 에너지선으로 조사하는 단계는 기본시트(1)의 벗겨짐 전에 수행될 수 있다.

활성 에너지선으로서, 전자빔, 자외선, γ-광선 등이 사용될 수 있다. 조사 조건은 활성 에너지선 경화성 수지 조성물의 종류에 따라 결정될 수 있다.

성형품(7)에 대해서, 그 재료가 제한되지는 않지만, 특히, 수지 성형품, 목재품과 이들의 복합품을 예시할 수 있다. 수지의 예는 폴리스티렌계 수지, 폴리에틸렌계 수지, ABS 수지, AS 수지, AN 수지 등의 일반 목적의 수지를 포함한다. 또한, 폴리에틸렌 옥사이드-폴리스티렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아세탈계 수지, 아크릴계 수지, 폴리카보네이트 개질 폴리에틸렌 에테르 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지와 초고분자량 폴리에틸렌 수지 등의 일반 목적의 공업 수지 및 폴리스폰 수지, 폴리에틸렌 실리드계 수지, 폴리에틸렌 옥사이드계 수지, 폴리아크릴레이트 수지, 폴리에테르 이미드 수지, 폴리이미드 수지, 액정 폴리에스테르 수지와 폴리아릴계 수지 등의 초공업 수지(super engineering resin)가 사용될 수 있다. 또한, 유리 섬유와 무기 충전제 등의 보강제를 함유하는 복합 수지가 사용될 수 있다.

다음에, 도 4에 나타난 바와 같이, 상기한 전사재(6)를 사용하고, 주입성형을 이용하여 동시에 성형하고 전사하는 방법에 의하여 수지 성형품(7)의 표면에 내마모성과 내약품성을 제공하는 방법이 설명될 것이다. 처음에, 전사재(6)를 전사층(5) 내부로 향하면서, 즉, 기본시트(1)가 고정 성형틀(10)과 접촉하면서, 이동 성형틀(9)과 고정 성형틀(10)로 이루어진 성형틀에 공급된다. 성형틀을 닫은 후, 용융 수지(11)를 이동 성형틀(9)에 제공된 문을 통하여 성형틀에 주입해서 성형틀을 충전하고, 성형품(7)을 형성하고, 동시에 전사재(6)를 상기 성형품의 표면에 접착시킨다. 수지 성형품(7)을 냉각시킨 후, 성형틀을 열고, 수지 성형품(7)을 꺼낸다. 끝으로, 기본시트(1)를 벗겨낸 다음, 보호인쇄층(2)을 활성 에너지선으로 조사하여 가교, 경화시킨다. 반면에, 기본시트(1)는 활성 에너지선으로 조사 한 후 벗겨질 수 있다.

본 발명의 다른 구현예로서, 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품이 표면보호시트(12)를 사용하여 제조되는 방법이 있다. 이 방법에서, 도 5에 나타난 바와 같이, 방출 특성을 갖지 않는 기본시트(1), 기본시트의 한쪽 면에 제공된 보호인쇄층(2) 및 상기 기본시트의 대향면에 제공된 사진인쇄층(3) 또는 접착인쇄층(4) 등의 다른 인쇄층으로 이루어진 표면보호시트(12)가 사용된다. 표면보호시트(12)는, 방출 특성을 갖지 않는 재료가 기본시트(1)로서 사용되고, 사진인쇄층(3)이나 접착인쇄층(4) 어떠한 층도 인쇄 보호층(2) 위에 형성되지 않는다는 것을 제외하고는, 동일한 절차와 전사재(6)와 동일한 재료를 사용하여 제조된다. 방출 특성을 갖지 않는 기본시트(1)로서, 아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 열화 비닐계 수지, 우레탄계 수지 및 폴리에스테르계 수지 등의 수지 시트가 사용될 수 있다. 표면보호시트(12)가 단지 표면보호를 목적으로하거나, 또는 성형품(7)의 배경 무늬 또는 투명성을 사용하려고 하는 경우, 사진인쇄층(3)은 도 6에서와 같이 생략될 수 있다. 기본시트(1)와 사진인쇄층(3)이 성형품(7)에 대하여 충분한 접착성을 갖는 경우, 접착인쇄층(4)이 제공될 필요가 없다.

도 7에 나타난 바와 같은, 내마모성과 내약품성이 우수한 표면보호시트 (12)를 사용하는 성형품(7)에 내마모성과 내약품성을 제공하는 방법을 이하에 설명한다. 처음에, 표면보호시트(12)를 밑에 접착인쇄층(4)이 부착된 성형품(7)의 표면 위에 둔다. 이어서, 가열기(13) 등을 사용하여 기본시트(1)를 가열, 연화한 후, 진공 흡입(14)을 아래 방향으로부터 행한다. 이러한 과정에 의하여, 접착인쇄층(4)을 성형품(7)의 표면에 접착시킨다. 끝으로, 보호인쇄층(2)을 활성 에너지선으로 조사해서 경화시킨다. 반면에, 기본시트(1)에 아래 방향으로부터 진공 흡입(14)하면서 위쪽으로부터 압력을 인가 할 수 있다. 표면보호시트(12)에 대한 압력은 직접 또는 액체 등을 사용하는 가요 시트를 이용하여 인가할 수 있다.

또한, 내마모성과 내약품성이 우수한 표면보호시트(12)를 사용하여, 수지 성형품(7)의 표면에 도 8에 나타난 바와 같은, 주입 성형에 의한 성형과 인쇄가 동시에 수행되는(즉, 삽입 성형법) 방법을 이용하여 내마모성과 내약품성을 제공할 수 있다. 처음에, 표면보호시트(12)는 보호인쇄층(2)이 고정 성형틀(10)과 접촉되어 있는 동안 이동 성형틀(9)과 고정 성형틀(10)로 이루어진 성형틀에 급송한다. 성형틀을 닫은 후에, 용융 수지(11)를 이동 성형틀(9)에 제공된 문을 통하여 성형틀에 주입하여 성형틀을 충전하고, 성형품(7)을 성형하고, 동시에 표면보호시트(12)를 상기 성형품의 표면 위에 접착한다. 성형품(7)을 냉각한 후에, 성형틀을 열고 수지 성형품(7)을 꺼낸다. 끝으로, 보호인쇄층(2)이 활성 에너지선으로 조사해서 가교, 경화시킨다.

본 발명을 다음 실시예 및 비교예에 의하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이에 제한되지 않는다. 실시예에서, 모든 "부"와 "%"는 중량이다.

실시예 1

두께 38 μ m를 갖는 폴리에스테르 수지 필름을 기본시트로서 사용하였다. 벤라민 수지계 이형제로 이루어진 방출층, 아래에 기재한 니스 A 200부(고형분 함량:100부)에 기초하여 광중합 개시제(상품명: Irgacure 184, Chiba-Geigy Co., Ltd.제) 5부로 화합해서 제조한 보호인쇄층, 아실계 양극을 사용하는 사진인쇄층 및 아크릴 수지로 이루어진 접착인쇄층을 그라비아 인쇄법을 사용하여 기본시트의 표면에 형성하였다.

니스 A를 다음 방법에 의하여 얻었다. 처음에, 교반 장치, 냉각 튜브, 적가 깔대기 및 질소 도입 튜브가 설치된 반응 장치로 글리시딜 메타크릴레이트(이하, GMP로 칭함) 250부, 라우릴 메르캅탄 1.3부, 부틸 아세테이트 1000부 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴(이하, AIBN으로 칭함) 7.5부를 충전하고, 이들을 1시간 이상 질소 기류하에서 내용물의 온도가 90℃가 될때까지 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다.

이어서, GMA 750부, 메틸 메타크릴레이트(이하, MMA로 칭함) 225부, 라우릴 메르캅탄 3.7중량부 및 AIBN 22.5부로 이루어진 혼합물을 질소 기류 하에서 적가 깔대기로부터 반응 장치에 약 2시간에 걸쳐 적가하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지시켰다. 여기에 AIBN 10부를 첨가하고, 이 혼합물을 상기 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 120℃까지 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 60℃로 냉각한 후, 질소 도입 튜브를 공기 도입 튜브로 교환하고, 아크릴산(이하, AA으로 칭함) 507부, 메토퀸 2.0부 및 트리페닐포스핀 5.4부를 충전하고, 혼합한 다음, 이 혼합물을 기포를 발생시키면서 110℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 동일한 온도에서 8시간 유지한 다음, 메토퀸 1.4부를 충전하였다. 상기 혼합물을 냉각하고, 여기에 비휘발성 성분이 50%에 도달할 때까지 메틸 에틸 케톤을 첨가하였다. 얻어진 니스에 함유된 중합체는 아크릴 당량 214g/eq, 히드록실가 262 및 중량 평균 분자량(GPC에 의한 스티렌으로 환산하여) 20,000을 갖는다. 또한, 상기 시스템에 수소화 크실렌 다이소시아네이트(상품명: Takenate 600, Takeda Chemical Industries, Ltd.) 15.1부, 메틸 에틸 케톤 15.1부를 첨가하고, 이 혼합물을 중부가 반응을 위하여 80℃에서 2시간 동안 유지하여 니스 A를 얻었다. 상기 반응 생성물에서 우레탄 결합량은 9677g/eq에 해당한다.

삽입 성형법에 의하여 상기 전사재를 성형품의 표면에 접착한 다음, 기본시트를 벗기고, 자외선을 조사하여 보호인쇄층을 완전히 경화하였다. 성형 조건은 수지 온도 220℃, 성형 온도 55℃ 및 수지 압력 약 300 kg/cm²이다. 성형품의 원료는 폴리카보네이트 수지였고, 이것을 세로 길이 95mm, 가로 길이 65mm, 상승 모서리 높이 4.5mm 및 모서리 부에서의 R 2.5mm를 갖는 정반 모양 물품으로 성형하였다. 조사 조건은 120W/cm, 하나의 램프, 램프 높이 10cm 및 조사 시간 6초이다.

실시예 2

니스 B를 실시예 1의 니스 A 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 동일한 절차를 수행하였다. 실시예 1의 수소화 크실렌 다이소시아네이트 15.1부 대신에, 1,6-헥산 다이소시아네이트 삼량체(상품명: Coronate HX, Nippon Polyurethane Industries K.K.) 15.1중량부를 사용하여 니스 B를 제조하였다.

실시예 3

보호인쇄층에서와 같이 동일한 방법으로 인라인 공정에 따라서, 실리카 입자를 함유하는 에폭시-벤라민 수지의 메틸 에틸 케톤 용액과 촉매로서 5% 파라톨루엔술폰산을 사용하여 방출층과 보호인쇄층 사이에 부분 매트층을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 동일한 절차를 수행하였다.

비교예 1

수소화 크실렌 다이소시아네이트로 중부가 반응을 수행하기 전에 니스를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 동일한 절차를 수행하였다.

비교예 2

수소화 크실렌 다이소시아네이트 30.1 중량부를 실시예 1의 15.1부 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 동일한 절차를 수행하였다. 이런 경우에, 반응 생성물의 우레탄 결합량을 산출 하였고, 이것은 4902g/eq에 해당한다.

성능 평가

인라인 특성, 내약품성, 내마모성, 및 균열의 유무에 대한 성능을 실시예 1,2 및 비교예 1,2에서의 생성물에 대하여 평가하였다(표 1).

인라인 특성은 다음 층을 인쇄하기 전에 인쇄층이 건조되었는지 또는 손자국이 없는지, 그리고 다음 층이 백 트랙이 발생하였는지 여부에 의하여 다음과 같이 평가했다.

○:우수

×:빈약

내약품성을 메탄올에 담근 가지를 사용하여 왕복 문지르기 50회 행한 후, 표면을 육안으로 검사하여 다음과 같이 평가했다.

○:변화 없음

×:변했음

내마모성은 100g 또는 300g이 적재된 1cm² #000 스틸 물을 사용하여, 2왕복/초와 이동 거리 2cm로 왕복 문지르기 200회를 행한 후 표면을 육안으로 검사하여 다음과 같이 평가했다.

○:우수

×:빈약

균열의 유무는 성형품의 측면부를 육안으로 검사하여 다음과 같이 평가했다.

○:균열 없음

×:균열 있음

[표 1]

	인라인 특성	내약품성	내마모성		균열의 유무
실시에 1	○	○	○	○	○
실시에 2	○	○	○	○	○
비교예 1	×	○	○	○	○
비교예 2	평가 불가능	-	-	-	-

표 1의 평가 결과로부터 다음 사항이 명백하다. 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는, 보호인쇄층의 인쇄 전에 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실가 20 내지 500 및 중량 평균 분자량 5,000 내지 50,000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트와 중부가 반응시켜 반응 생성물 이루어진 활성 에너지전 경화성 수지 조성물로 되는 보호인쇄층을 갖는 실시예 1 및 2의 전사재는 내마모성과 내약품성이 우수했고, 성형품의 측면부에서 균열을 발생시키지 않았으며, 인라인 특성에서 뛰어났다.

한편, 비교예 1의 전사재는 내마모성과 내약품성이 우수하고 균열이 발생되지는 않았지만, 중합체와 다관능 이소시아네이트가 보호인쇄층을 인쇄하기 전에 중부가 반응을 행하지 않았기 때문에 인라인 특성이 빈약하였다.

비교예 2는 균질한 용액을 생성하지 못했지만, 중합체와 다관능 이소시아네이트의 중부가 반응에 의한 우레탄 결합량이 6000g/eq 이하였기때문에, 결과 같은 품질을 생성하였으므로 수행할 수 없었다.

발명의 효과

본 발명의 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법은 전사재, 또는 표면보호시트, 활성 에너지전 경화성 수지 조성물로 이루어진 보호인쇄층을 사용하고, 성형품의 표면 위에 형성된 보호인쇄층은 활성 에너지전으로 조사하여 가교, 경화된다. 그러므로, 본 발명의 방법은 성형품의 측면부에서 균열을 일으킬 없이, 내마모성과 내약품성이 우수한 성형품을 제공할 수 있다.

또한, 활성 에너지전 경화성 수지 조성물은 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는 반응 생성물로 이루어지고, 상기 반응 생성물은 보호인쇄층의 인쇄 전에 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실가 20 내지 500 및 중량 평균 분자량 5,000 내지 50,000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트와 중부가 반응시켜 얻어지고, 유동성과 점착성은 활성 에너지전으로 조사하기 전에 보호인쇄층 위에 잔존하지 않는다. 그 외에, 보호인쇄층을 위한 특별한 건조는 요구되지 않는다. 그러므로, 종래의 다중색상 유관 그래픽에 인쇄 장치 등의 인라인 인쇄 절차의 방법에 의하여 내마모성과 내약품성이 우수한 전사재와 표면보호시트를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

방출 특성을 갖는 기본시트, 기본시트의 방출 표면 위에 형성된 보호인쇄층, 및 보호인쇄층 위의 적어도 하나의 부가인쇄층으로 이루어지고, 상기 보호인쇄층은 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는 반응 생성물로 이루어진 활성 에너지전 경화성 수지 조성물로 구성되고, 상기 반응 생성물은 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실가 20 내지 50 및 중량 평균 분자량 5,000 내지 50,000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트에 중부가하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 전사재.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체와 α, β -불포화 모노카르복실산 사이의 중부가 반응의 반응 생성물인 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 전사재.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트 단일중합체, 또는 글리시딜(메트)아크릴레이트 및 카르복실기를 갖지 않는 α, β -불포화 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 전사재.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 기본시트는 그 표면 위에 부분 매트층을 갖고, 이 매트층은 유효 성분으로서 에폭시드 수지, 팰라민 수지, 이들의 공중합체 또는 혼합물과, 산성 촉매로 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 전사재.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 하나의 항에 따른 전사재의 보호인쇄층을 성형품의 표면 위로 접착하고,

기본시트를 방출시키고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항 중 어느 하나의 항에 따른 전사재의 보호인쇄층을 안쪽으로 향하게 하면서 상기 전사재를 성형틀에 넣고,

수지를 충전용 동공에 주입해서, 성형하고, 동시에 전사재의 보호인쇄층을 성형된 수지 표면에 접착시키고,

기본시트를 방출시키고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법.

청구항 7

방출 특성을 갖지 않는 기본시트, 기본시트의 표면 위에 형성된 보호인쇄층, 및 기본시트의 대향면 상의 적어도 하나의 부가 인쇄층으로 이루어지고, 상기 보호인쇄층은 유효 성분으로서 우레탄 결합량 6,000 내지 50,000g/eq를 갖는 반응 생성물로 이루어진 활성 에너지선 경화성 수지 조성물로 구성되고, 상기 반응 생성물은 (메트)아크릴 당량 100 내지 300g/eq, 히드록실가 20 내지 50 및 중량 평균 분자량 5,000 내지 50,000을 갖는 중합체를 다관능 이소시아네이트에 중부가하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 표면보호시트.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체와 α, β -불포화 모노카르복실산 사이의 중부가 반응의 반응 생성물인 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 표면보호시트.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 글리시딜(메트)아크릴레이트계 중합체는 글리시딜(메트)아크릴레이트의 단일중합체, 또는 글리시딜(메트)아크릴레이트 및 카르복실기를 갖지 않는 α, β -불포화 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 표면보호시트.

청구항 10

제 7항 내지 제 9항 중 어느 하나의 항에 따른 표면보호시트를 성형품의 표면 위에 두고,

표면보호시트를 가열, 연화시키고,

표면보호시트를 아래방향으로부터 진공 흡입해서 표면보호시트를 성형품의 표면에 접착시키고,

활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법.

청구항 11

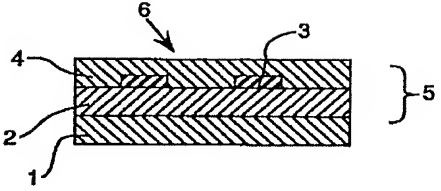
제 7항 내지 제 9항 중 어느 하나의 항에 따른 표면보호시트의 보호인쇄층을 바깥쪽으로 향하게 하면서 상기 표면보호시트를 성형틀에 넣고,

수지를 충전용 동공에 주입하여, 성형하고, 동시에 표면보호시트를 성형된 수지 표면에 접착하고,

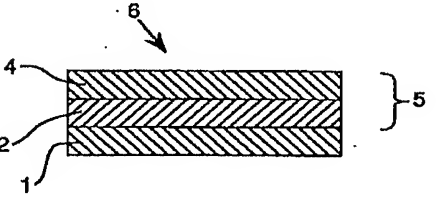
활성 에너지선으로 조사하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 내마모성 및 내약품성이 우수한 성형품의 제조방법.

도면

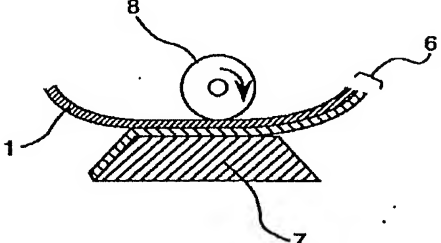
도면1



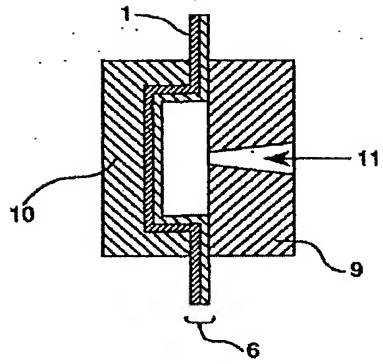
도면2



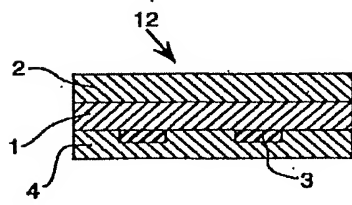
도면3



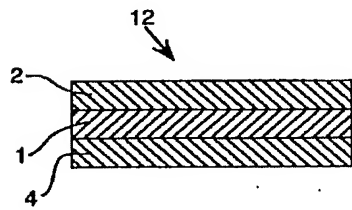
도면4



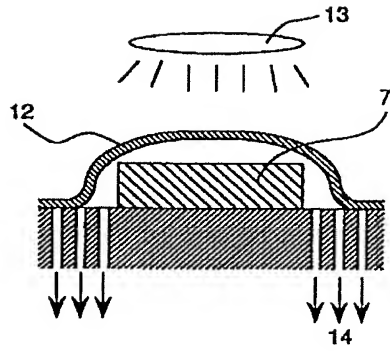
도면5



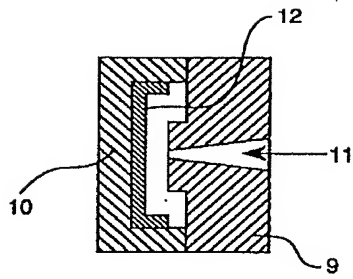
도면6



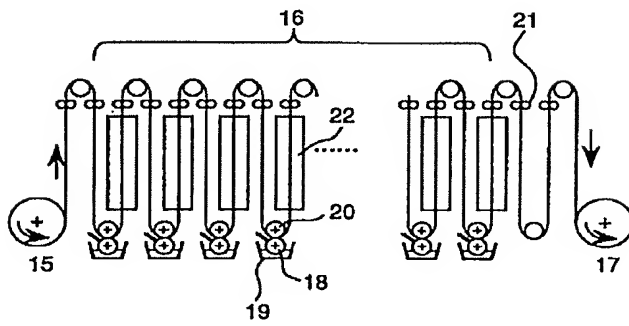
도면7



도면8



도면9



도면 10

